

⑨日本国特許庁
特許公報

⑩特許出願公告

昭52-14279

⑪Int.Cl²

C 08 G 59/68//
G 03 F 7/02

識別記号

⑫日本分類

26(5)K 21
116 A 415

庁内整理番号

⑬公告 昭和52年(1977)4月20日

6714-45
7265-27

発明の数 1

(全 12 頁)

1

2

⑭硬化性組成物

⑮特 願 昭50-52112

⑯出 願 昭50(1975)5月1日

公 開 昭50-158698

⑰昭50(1975)12月22日

優先権主張 ⑱1974年5月2日⑲アメリカ
国⑳466378

㉑発 明 者 ジェームス・グインセント・クリ
ペロ

アメリカ合衆国ニューヨーク州エ
ルノラ・カールトン・ロード・ア
ール・デイ1

㉒出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カン
パニー

アメリカ合衆国12305ニュー
ヨーク州スケネクタディ・リバー
ロード1

㉓代 理 人 弁理士 生沼徳二

㉔特許請求の範囲

1 (A)高分子状態に重合可能なエポキシ樹脂と、
(B)放射エネルギーの照射によるルイス酸触媒の放
出によつて上記成分(A)を硬化させることのできる
有効量の第Va族元素の感放射線性芳香族オニウ
ム塩とを含む硬化性組成物。

発明の詳細な説明

本発明は放射エネルギーの照射によつて硬化さ
せることのできるエポキシ樹脂組成物に関する。

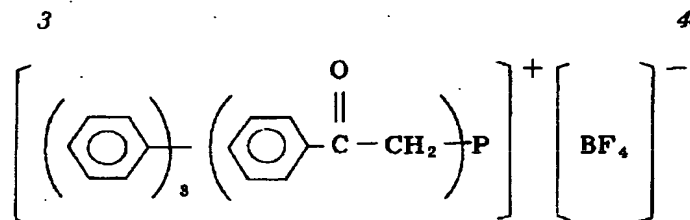
エポキシ樹脂は高性能材料を必要とする多くの
用途に一般的に用いられている。エポキシ樹脂の
硬化は普通この樹脂中に活性アミン含有化合物又
は無水カルボン酸を混入することに基づく二液系
によつて行なうことができる。これらの系は各成

分の完全な混合を必要とする上、硬化時間が数時
間に及ぶこともある。

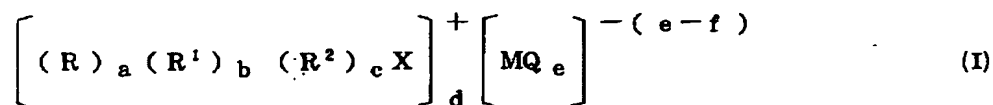
エポキシ樹脂を「一液系」として硬化させるこ
とのできる別の触媒はルイス酸触媒を三フッ化ホ
ウ素-モノエチルアミンのようなアミン錯化合物
の形で用いることに基いている。ルイス酸が加熱
時に放出され、硬化は1~8時間で起りそして所
要温度は160℃又はそれ以上になることもある。
この結果、これらの一液系エポキシ組成物は鋭敏
な電子部品のような感熱性の装置の被覆には用い
ることができない。また沸点の低いエポキシモノ
マーも硬化中において生じる蒸発による損失のため
使用できない。

シュレジンガー (Schlesinger) の米国特許第
15 3703296号において示されているように、
ある種の感光性芳香族ジアゾニウム塩を用いてエ
ポキシ樹脂を硬化させることができる。これらの
芳香族ジアゾニウム塩はその光分解によつてルイ
ス酸触媒を「その場で」放出することができ、こ
20 の触媒はエポキシ樹脂の迅速な重合を開始させる
ことができる。しかし、これらの一液系エポキシ
樹脂混合物は速硬化性の組成物を形成するが、一
方ではこれらの混合物を暗所に保存する間の硬化
をできるだけ減少させるために安定剤を使用する
ことが必要である。そしてこれらの措置をとつて
も、混合物は光が存在しないときでさえゲル化す
ることがある。さらに、UV-硬化中にはチツ素
が放出されて塗膜に欠陥を生じさせる。ジアゾニ
ウム塩は一般に熱的に不安定であつて、無制限に
分解するおそれがあるためにこれらの物質の使用
には危険が伴なう。

本発明は第Va族元素の感放射線性芳香族オニ
ウム塩、たとえば



をエポキシ樹脂中に混入して保存期間中の周囲温度での硬化を減少させるための安定剤を必要とせず、そして芳香族ジアゾニウム塩組成物に伴ない前記の全ての欠点を有しない一液系の放射線硬化※性組成物を形成できるという発見に基いている。本発明の硬化性組成物中に使用することのできる第Ⅴa族元素の芳香族オニウム塩としては次式※のオニウム化合物が含まれる：



上記式中、Rは炭素環式基および複素環式基から選ばれた1価の芳香族有機基、R¹はアルキル、アルコキシ、シクロアルキル基およびそれらの置換誘導体から選ばれた1価の脂肪族有機基、R²は下記Xと共に芳香族複素環又は縮合環構造を形成する多価有機基、XはN、P、As、Sb、およびBiから選ばれた第Ⅴa族の元素、Mは金属又は半金属、Qはハロゲンのラジカル、aは0~4の整数、bは0~2の整数、cは0~2の整数であり、a+b+cの合計は4即ちXの原子価に等しく、

d = e - f、
f = Mの原子価(2~7の整数)、そして
e(8以下の値の整数) > f
である。

Rに含まれる基としては、たとえばフェニル、トリル、ナフチル、アントリルのような、C(6~13)の芳香族炭化水素基および1~4個迄の1価の基例えばC(1~8)アルコキシ、C(1~8)アルキル、ニトロ基、塩素、水酸基等によつて置換された上記炭化水素基；フェニルアシル等のようなアリールアシル基；フェニルエチルのようなアリールアルキル基；ピリジン、フルフリル等のような芳香族複素環基がある。R¹基としては、C(1~8)アルギル基、C(3~8)シクロアルキル基、ハロゲン化アルキルたとえばクロロエチルのような置換アルキル基；

OCH₂C₆H₅およびOCH₃のようなアルコキシ基；
-C₂H₄OCH₃のようなアルコシアルキル基、
-CH₂COOC₂H₅のようなアルキルアシル基；

50
30
トリル、ナフチル、アントリルのような、
C(6~13)の芳香族炭化水素基および1~4個迄の1価の基例えばC(1~8)アルコキシ、

C(1~8)アルキル、ニトロ基、塩素、水酸基等によつて置換された上記炭化水素基；フェニルアシル等のようなアリールアシル基；フェニルエチルのようなアリールアルキル基；ピリジン、フルフリル等のような芳香族複素環基がある。R¹基

としては、C(1~8)アルギル基、C(3~8)シクロアルキル基、ハロゲン化アルキルたとえばクロロエチルのような置換アルキル基；

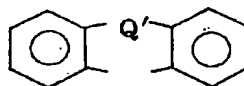
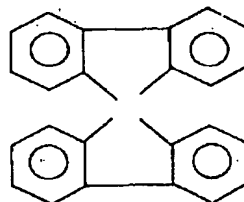
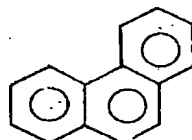
OCH₂C₆H₅およびOCH₃のようなアルコキシ基；
-C₂H₄OCH₃のようなアルコシアルキル基、
-CH₂COOC₂H₅のようなアルキルアシル基；

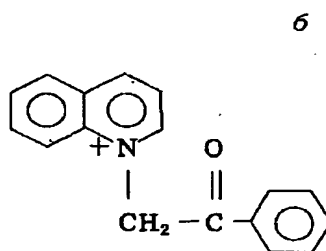
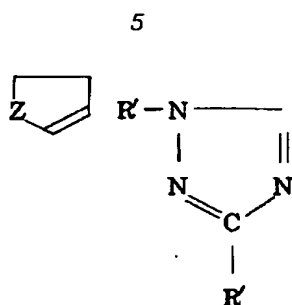
50
30
トリル、ナフチル、アントリルのような、
C(6~13)の芳香族炭化水素基および1~4個迄の1価の基例えばC(1~8)アルコキシ、

C(1~8)アルキル、ニトロ基、塩素、水酸基等によつて置換された上記炭化水素基；フェニルアシル等のようなアリールアシル基；フェニルエチルのようなアリールアルキル基；ピリジン、フルフリル等のような芳香族複素環基がある。R¹基

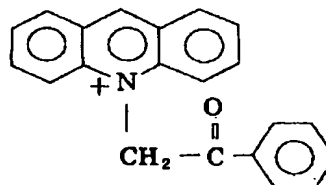
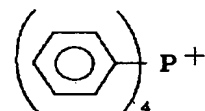
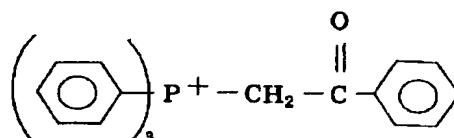
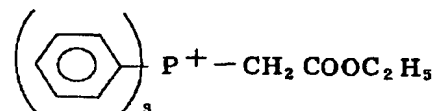
としては、C(1~8)アルギル基、C(3~8)シクロアルキル基、ハロゲン化アルキルたとえばクロロエチルのような置換アルキル基；

OCH₂C₆H₅およびOCH₃のようなアルコキシ基；
-C₂H₄OCH₃のようなアルコシアルキル基、
-CH₂COOC₂H₅のようなアルキルアシル基；



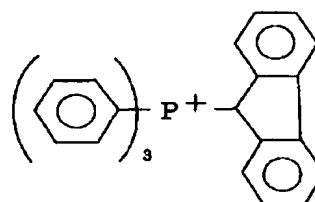
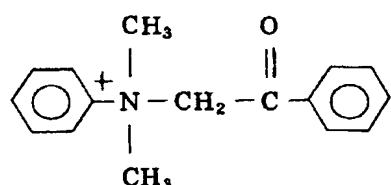
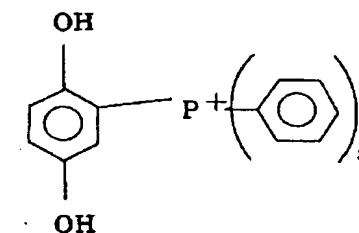
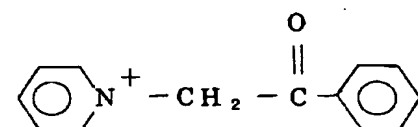
BF₄⁻,

上記式中、Q'はO、CH₂、N、RおよびSか
から選ばれ；Zは-O-、-S-、および
から選ばれ；そしてR'は水素および炭化水素
から選ばれた1個の基である。MQ_e-(e-f)
の錯陰イオンとしては、たとえばBF₄⁻、PF₆⁻、¹⁵
AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、SnCl₅⁻、
SbCl₆⁻、BiCl₅⁻等があり、Mはさらに具
体的にはSb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、
Ti、Zr、Sc、V、Cr、Mn、Co等のよう
な遷移金属、希土類元素たとえばCe、Pr、Nd ²⁰
等のランタニド系元素、Th、Pa、U、Np等
のようなアクチニド系元素、またはB、P、As等
のような半金属類である。

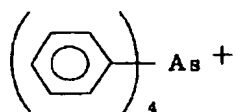
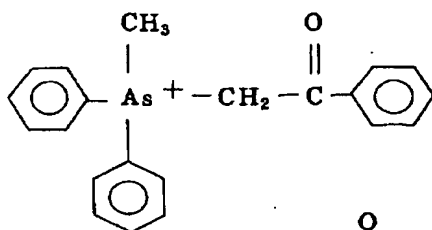
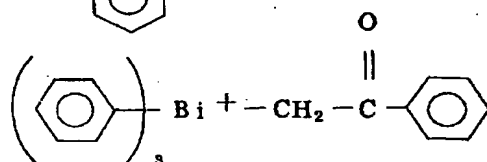
BF₄⁻,BF₄⁻,AsF₆⁻,PF₆⁻

本発明によれば(A)エポキシモノマー、エポキシ
プレポリマー、オキシラン含有有機ポリマーおよ
びこれらの混合物から選択された、高分子量状態
への重合が可能なエポキシ樹脂、および(B)放射線
エネルギーの照射時にルイス酸触媒を放出するこ
とによつて上記(A)を硬化させることのできる第
Va族元素の感放射線性の芳香族オニウム塩の有 ³⁰
効量を含む硬化性エポキシ組成物が提供される。

式(I)によつて示される第Va族元素のオニウム
塩としてはたとえば次のものがある。

BF₄⁻BF₄⁻,BF₄⁻SbF₆⁻,

7

 BF_4^-  BF_4^-  BF_4^-

式(I)の第Va族元素のオニウム塩は広く知られている。これらの化合物の中の幾つかは「有機化学の方法」(Methoden der Organischen Chemie.) 11/12 (1958年)、591~640 pでジェイ・ゲルデーラ(J. Goerdeler)によつて、また同誌12/1 (1963年)、79~112 pでケイ・サッセ(K. Sasse)によつて示された方法でつくることができる。

本発明の硬化性組成物の記載に関して使用される「エポキシ樹脂」という用語は、一つ又はそれ以上のエポキシ官能基を含有するあらゆるモノマー、ダイマー、あるいはオリゴマー、又はポリマーとしてのエポキシ物質を含む。たとえばビスフェノールA(4・4'-イソプロピリデンジフェノール)とエピクロヒドリンとの反応、又は低分子量フェノールホルムアルデヒド樹脂(ノボラック樹脂)とエピクロヒドリンとの反応によつて得られる樹脂を、単独で又は反応性希釈剤としてのエポキシ含有化合物と共に使用することができる。フェニルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、二酸化リモネン、1・2-シクロヘキセンジオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等のような希釈剤を粘度調整剤として加えてもよい。

さらに、これらの化合物の範囲については、末端あるいは側鎖中のエポキシ基を含有するポリマー物質を包含するように拡大できる。これらの化

8

合物の例としては、モノマーの一方としてグリシジルアクリレートまたはメタクリレートを含むビニルポリマーがある。上記の触媒を用いることによつて硬化するその他の種類のエポキシ含有ポリマーはエポキシシロキサン樹脂、エポキシポリウレタンおよびエポキシポリエステルである。このようなポリマーは通常それらの鎖端にエポキシ官能基を有している。エポキシシロキサン樹脂とその製法は米国化学会誌(J. Am. Chem. Soc.) 81 (1959年) 632~5 pに、イー・ピー・ブリュドマン(E. P. Pluedmann)およびジイ・フアンガー(G. Fanger)によつてより具体的に示されている。

この文献に記載されているように、エポキシ樹脂はまた米国特許第2935488、3235620、3369055、3739653、3398211、3403199、3563850、3567797、3677995号等々に示されているようにして、アミン、カルボン酸、チオール、フェノール、アルコール等との反応によるような多くの一般的な方法によつて改質することができる。本発明に使用することのできるさらに別のエポキシ樹脂の例は「ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」(ニューヨーク、インターサイエンス出版社発行) Vol. 6 (1967年) 209~271 p中に示されている。

本発明の硬化性組成物は以下エポキシモノマー、エポキシプレポリマー、エポキシポリマー又はそれらの混合物を意味するエポキシ樹脂を有効量の第Va族元素のオニウム塩即ち「オニウム塩」と混合することによつてつくることができる。得られる硬化性組成物は25℃での粘度が1センチポアズないし10000センチポアズのワニスの形態又は自由流動性の粉末の形状をとることができる。常法で種々の基板に対して塗布して1秒又はそれ以下ないし10分又はそれ以上の範囲で不粘着状態に硬化させることができる。

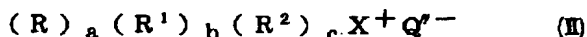
オニウム塩とエポキシ樹脂との相溶性に応じて、第Va族オニウム塩をニトロメタン、アセトニトリル等のような有機溶媒と共にその混入に先立つて溶解あるいは分散させることができる。

エポキシ樹脂が固体の場合には、樹脂を乾式粉碎、溶融混合してオニウム塩を混入させることに

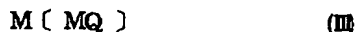
9

よつてオニウム塩の混入を行なうことができる。

オニウム塩は必要によつてはエポキシ樹脂の存在下において(その場で)生成させることもできることが発見された。たとえば次式のオニウム塩:



(式中、R、R¹、R²、X、a、b、およびcは前記定義の通りであり、そしてQ'⁻はCl⁻、Br⁻、I⁻、F⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻等のような陰イオンである)を、次式のルイス酸塩:



(式中、M'はNa⁺、K⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺、Fe⁺⁺、Ni⁺⁺、Zn⁺⁺、Co⁺⁺等のような金属陽イオンおよびアンモニウム、ピリジニウム等のような有機陽イオンであり、そして[MQ]は式(I)中で定義した通りである)と別々に又は同時にエポキシ樹脂中に導入することができる。

オニウム塩のエポキシ樹脂に対する比はこの塩が活性化されない限り実質的に不活性状態にあるので広い範囲で変えられることが経験上知られている。オニウム塩を硬化性組成物の重量を基準として0.1~1.5重量%の割合いで用いると効果的な結果が得られる。しかし、エポキシ樹脂の性質、照射の強さおよび所要硬化時間等のような因子にしたがつてこれよりも量を増減させることもできる。

硬化性組成物中においては無機充填剤、染料、顔料、エキステンダ、粘度調整剤、処理助剤、UV吸収剤等のような不活性成分をエポキシ樹脂100部に対して充填剤100部迄の量で含有していてもよい。この硬化性組成物は金属、ゴム、プラスチック、造形品またはフィルム、紙、木材、ガラス布、コンクリート、セラミック等のような基板に対して塗布することができる。

本発明の硬化性組成物を使用することのできる幾つかの用途としては、たとえば保護、装飾および絶縁コーティング、注封配合物、印刷インク、シール材、接着剤、フォトレジスト、電線絶縁物、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ、印刷用プレート等がある。

硬化性組成物はオニウム塩を活性化してルイス酸触媒を放出させることによつて硬化させること

10

ができる。オニウム塩の活性化は組成物を150~250℃の範囲の温度で加熱することによつて行なうことができる。硬化は硬化性組成物を電子ビーム又は紫外線のような放射エネルギーにあてることによつて好ましく行なわれる。電子ビーム硬化は加速器電圧を約100~1000KVとして行なうことができる。組成物の硬化は波長が

1849Å~4000Åで強度が少なくとも5000~80000μW/cm²のUV照射を用いることによつて好ましく行なわれる。このような放射エネルギーの発生に用いられるランプ装置は1ないし50箇の放電灯のような紫外線ランプで形成することができ、たとえばキセノン、ハロゲン化金属、金属アーク灯たとえば動作圧力が数mm

ないし約10気圧の低圧、中圧又は高圧水銀蒸気放電灯を用いることができる。ランプは約1849Å~4000Å、好ましくは2400Å~4000Åの波長を通すことのできる外被を有する。このランプ外被はスペクトロシール(Spectrocil)のような石英、又はバイレックス(Pyrex)からなるものでよい。紫外線照射を与えるために用いることのできる一般的なランプは、たとえばGE-H3T7アーク灯およびハノビア(Hanovia)450Wアーク灯のような中圧水銀アーク等である。硬化はそれらの中の幾つかが又は全てが不活性雰囲気中で動作することのできる種々のランプを組合せて行なつてもよい。UVランプを使う場合には基板上での照射線束は、有機樹脂の硬化が1~20秒内に行なわれ、そしてたとえば毎分100~600フィートの速度で巻取られるエポキシコーティングを施したステンレス鋼ストリップを硬化させる際に硬化が連続的に行なわれるために、少なくとも0.01W/平方インチである。ストリップは変圧器の積層鉄心等として用いるために所定の巾に切られる。熱と光とを組合せて使用して反応性組成物を硬化させることができる。このように熱と光とを組合せると全硬化時間を減少させることができる。

本発明が当業者によつて充分に実施できるよう以下の例を示す。これらの例は説明のためのものであつて本発明を限定するものではない。部は全て重量部である。

例 1

トリフェニルホスフィンと臭化フェナシルとの

11

アセトン水溶液中の等モル混合物を、粗製臭化トリフェニルフェナシルホスホニウムが分離する迄攪拌した。粗生成物を尹過によつて分離し乾燥させた。

上記粗製臭化芳香族ホスホニウムとテトラフルオロホウ酸ナトリウムとのほぼ等モル量の水性混合物を攪拌した。フルオロホウ酸塩は対応する臭化物よりも相当に溶解度が低いのでトリフェニルフェナシルフルオロホウ酸塩が迅速に分離した。トリフェニルフェナシルフルオロホウ酸塩 (m. p. 245~248℃) が定量的な収率で得られた。

上記のトリフェニルフェナシルフルオロホウ酸塩3重量%を、ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテルと4-ビニルシクロヘキセンジオキシドとの60:40の混合物中に混入することにより硬化性組成物を調製した。この混合物の一部を透明な容器中で長い保存時間にわたつて通常の屋光条件下で放置した。混合物の粘度には変化が認められなかつた。

硬化性組成物の一部を厚さ0.1ミルのフィルムとして鋼製ストリップに塗布した。塗布処理した鋼の表面を6インチの距離からH3T7ランプで30秒間、紫外線照射した。透明で不粘着性のフィルムが形成されこのフィルムには気泡その他の欠陥は見られなかつた。

12

※ 上記のようにして処理したストリップを次いで10℃炭化水素油に48時間、120℃で浸漬して、ASTM規格1970年度版、第17部(11月)の322頁に示されているIFTテスト

5 ASTM D971-50「油の水に対する界面張力」にしたがつてその加水分解安定性を求めた。油の最初の指示値は約39.0ダイン/cmであつた。試験後、油は界面張力値37を示した。規格に合格するために必要な最低値は30である。

例 2

トリフェニルフェナシルテトラフルオロホウ酸塩の代りに、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩を用いて例1と同様な混合物をつくつた。エポキシ樹脂は3分間で硬化してガラス基板上で不粘着状態となることが判明した。

例 3

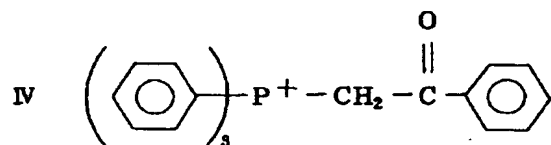
例1のエポキシ樹脂混合物および以下の表に示す種々のホスホニウム塩を用いてさらに別の硬化性組成物を調製した。下記表中において、陽イオンは有機部分、陰イオンはルイス酸の部分であつてm. p. は結晶性オニウム塩についての融点であり、そして「硬化時間」とは流動性の組成物を不粘着性のかたい状態に転化させるのに必要な時間のことである。

※

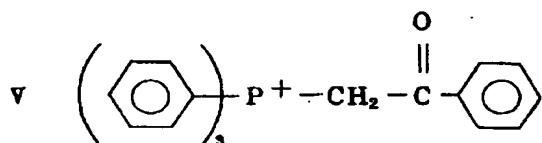
陽イオン	陰イオン	m. p. (℃)	硬化時間(分)
I $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_4\text{P}^+$	BF_4^-	350	9
II $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{P}^+-\text{CH}_3$	BF_4^-	125-127	10
III $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	SbF_6^-	149-152	1

13

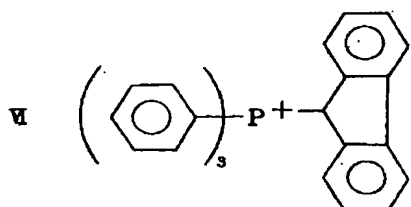
14



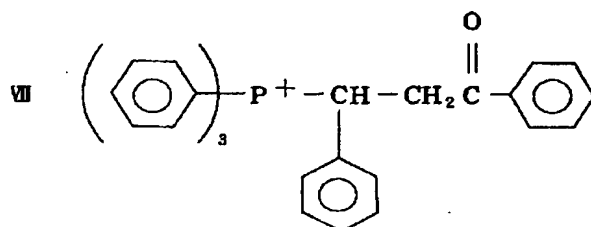
AsF_6^- 194-197 1



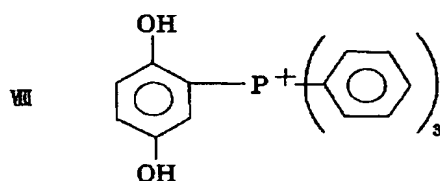
PF_6^- 203-206 1



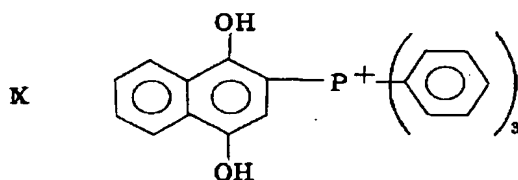
BF_4^- 297-302 5



TiF_6^{--} 220-226 10



BF_4^- 260 1.5



BF_4^- 258-263 1

例 4

チツ素を充满させた乾燥箱中で次の反応を行なった。5.0 g (0.021 モル) のジフェニルメチルアルシンに対して、25 ml のアセトン中における 4.17 g (0.021 モル) の臭化フェナシルを加えた。得られた淡黄色の溶液を室温で6時間攪拌すると、この間に白色結晶性の臭化ジフェニル

メチルフェナシルアルソニウムが沈殿した。

生成物をろ取し、水およびアセトンで水洗した後、8.3 g (91.5%) の生成物が得られた。

上記臭化物を50 ml の加熱された蒸留水中に溶解し、2.1 g の NaBF_4 を加えた。フルオロホウ酸塩の白色沈殿物が多量に生成され、これをろ過して分離し水で洗浄して臭化ナトリウムを除い

15

た。分析結果：計算値： $C_{26}H_{20}AsOBF_4 = C$ (56.0%)、 H (4.4%)、実収値： C (56.1%)、 H (4.5%)。

フルオロホウ酸アルソニウム 3部をダウ (Dow) ノボラック-エポキシ DEN 431 および 4-ビニルシクロヘキサジオキシドの 70:30 の混合物 97部と混合した。感光性を付与された混合物をガラス板上に 2ミルのフィルムが形成されるようにナイフで塗布した。このフィルムを 1.5 分間照射すると爪で傷を付けることができない硬い透明なフィルムが得られた。

例 5

臭化フェナシルを、これと等モル量のピリジンを含む攪拌されているフラスコに対して徐々に加えることにより、臭化 N-フェナシルピリジウム 15 ムをつくつた。この僅かに発熱する反応につづい

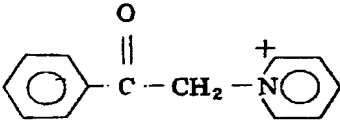
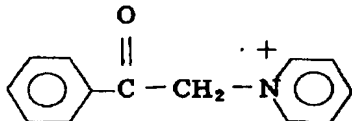
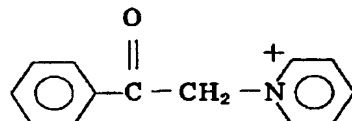
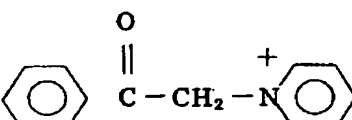
16

※て固体の臭化 N-フェナシルピリジニウムが沈殿した。次いでこの塩を尹取して無水エーテルで充分に洗浄した。

0.025 モルの上記ピリジニウム塩を 100 ml の水中に溶解することにより活性を有する光反応触媒を調製した。次いで、このピリジニウム塩の各部分に対して、0.03 モルの $NaBF_4$ 、 $KAsF_6$ 、 $NaSbF_6$ および KPF_6 を加えた。全ての場合について白色塩が溶液から沈殿した。

これらの塩を蒸留水で洗い次いで真空中で一晩、60℃で乾燥させた。

下記の表に各塩の融点と 4-ビニルシクロヘキサジオキシド中に 3% の各塩を含む混合物についての硬化の比較検討の結果とを示す。混合物は 6 インチの距離で GE・H3T7 ランプを用いて不粘着状態に硬化させた。

塩		m. p. (°C)	不粘着硬化 時間 (分)
	BF_4^-	173-175	1.5
	PF_6^-	197-203	0.3
	AsF_6^-	202-205	0.3
	SbF_6^-	166-174	1.0

例 6

エポキシ当量 206 のエポキシノボラック 60 % および 4-ビニルシクロヘキサジオキシド 40 % からなる混合物 97部ならびにフルオロホウ酸 N-フェナシルアクリジニウム 3部からなる

40 硬化性組成物を調製した。この混合物を使用して 6×6 インチに切つて重ね合せた二枚の正方形のガラスせん維布片を含浸した。得られたラミネートを GE・H3T7 ランプを用いて硬化させた。硬化時間は各側についての照射が 1 分間であつた。

17

一体的に結合された完全に乾燥したかたいラミネートが得られた。このラミネートを用いて回路板をつくることができた。

例 7

9.5gの二酸化リチウムに対して2.7gの臭化5
フエナシルピリジニウムと2.1gのヘキサフルオ
ロ砒酸ナトリウムとを加えた。この混合物をボール
ミルで8時間混練して完全に混合した。

次いで不溶性の塩を除去し残ったエポキシ溶液
の感光性を試験した。例1の方法によつて、硬化10
された耐溶剤性の厚さ2ミルのフィルムが30秒
間で得られた。

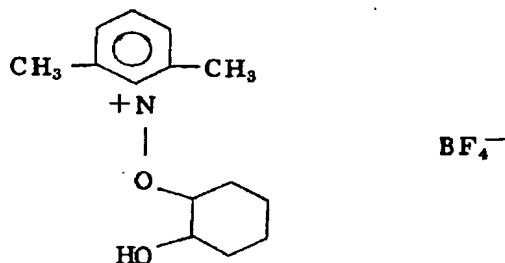
例 8

100mlの無水エタノール中に溶解された
24.6g(0.2モル)の2・6-ルチジン-N-15
オキシドに対して、18.35g(0.1モル)のフル
オロホウ酸4.8%水溶液を加えた。非常に淡い
黄色の結晶沈殿物が添加によつて生成され、30
分放置した後、これを濾取してジエチルエーテル
で十分に洗浄した。エタノールから再結晶させて20
純粋な塩が得られた。

500mlのフラスコに対して、64.3ml
(1.19モル)のニトロメタン中における26.5
g(0.0793モル)の上記アミノキシド酸塩
を加えた。この溶液を15.6g(0.159モル)25
の1・2-エポキシシクロヘキサンを滴下しながら
30~40℃で攪拌した。1時間攪拌してから、
反応混合物を室温に冷却して500mlのジエチル
エーテル中に注入した。白色結晶生成物を濾取し
てエーテルで完全に洗浄した。無水エタノールか30
ら再結晶させたところ、m. p. 122~126
℃の生成物が81%の収率で得られた。製造方法
およびC₁₃H₂₀NO₂BF₄としての元素分析の結果〔計算値；C(50.5%)、H(6.47%)、
N(4.53%)、実収値；C(50.7%)、H. 35

18

(6.51%)、N(4.50%)]によれば、この
生成物は次式を有する化合物であつた。

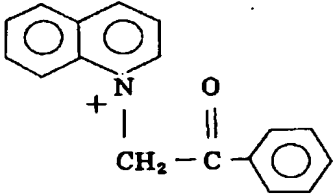
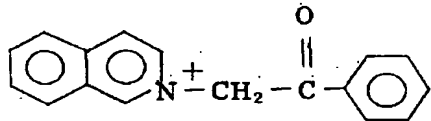
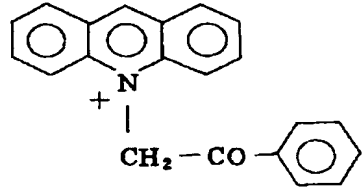
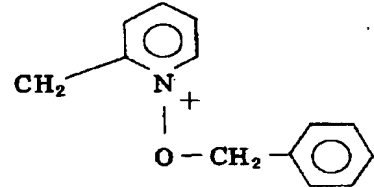
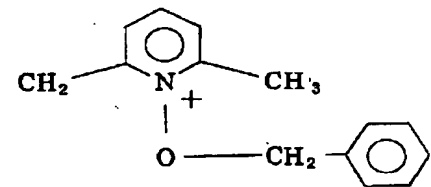
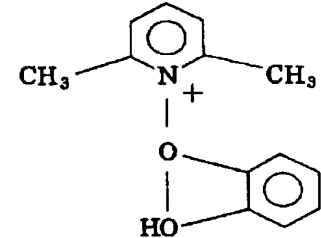


2gの4-ビニルシクロヘキセンジオキシド中
に溶解した10部のエポキシ化ブタジエン樹脂に
対して、0.2部の上記の塩を加えた。これらの反
応体を十分に攪拌した後、混合物を1ミル厚さの
コーティングとして厚さ1/16インチのガラス
板に塗布した。別のガラス板を前記のガラス板の
上において、この組合せ体を3インチの距離から
200W/平方インチの強度のGE・H3T7中
圧水銀アーク灯で照射した。全照射時間は1分間
であつた。ガラスラミネートが得られた。

得られたラミネートの性質に基いて、当業者に
はこれと同様な方法を用いて自動車の風防安全ガ
ラスの製作が可能であることが理解されよう。

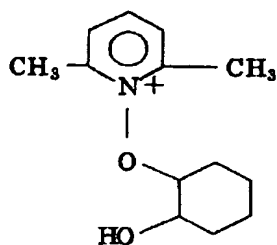
例 9

幾つかのオニウム塩とそれらの融点を以下の表
に示す。これらの塩はチツ素含有芳香族塩基をハ
ロゲン化フエナシル又はα-プロモトルエンでア
ルキル化し、次いで水中で適当な無機塩と陰イオ
ン交換させることによつて誘導された。また例1
の方法にしたがつて、3重量%のオニウム塩を含
む4-ビニルシクロヘキセンジオキシドの混合物
からなる厚さ2ミルのフィルムについての硬化時
間が示されている。

19		20	
陽イオン		陰イオン	融点(℃)
			硬化時間(秒)
I		BF_4^-	165-169
II		BF_4^-	160-167
III		BF_4^-	209-219
IV		BF_4^-	128-132
V		BF_4^-	212-217
VI		BF_4^-	122-126

例 10

21

BF₄⁻

上記式のフルオロホウ酸O-(2-オキシシクロヘキシル)-2・6-アルチジニウム-N-オキシンド3部を粉碎して微粉末とし、97部のライヒホルドエポタフ(Reichhold Epotuf)® 37-834粉末コーティング樹脂と共に30分間回転させることにより充分に混合した。次いでこの粉末を3×6インチの鋼板に対して静電方式によつてGE・MA171型スプレーガンで噴霧して厚さ約2ミルのコーティングを形成した。次いで、パネルを短時間150℃に加熱して粉末を融解し、熱つせられている間に3インチの距離からGE・H3T7の中圧水銀アーク灯で照射した。15秒間照射した後で硬化した試料が得られた。

例 11

80部のビスフェノールAジグリシジルエーテルと18部の4-ビニルシクロヘキセンジオキシンド中における2部のヘキサフルオロ砒酸N-フエナシルビリジニウムからなる溶液とを混合した。引張棒を使つて3×6インチの鋼板に厚さ1ミルのコーティングを施した。この鋼板上にマスクをおいて所定位置に締め付けた。この組合せ体を例9のようにして20秒間紫外線に曝し、次いでイソプロパノールを含む浴中に漬けると、コーティングの未照射部分が除かれてマスクの鮮鋭なネガ像が残った。

例 12

エポキシ当量210~240の多官能性芳香族グリシジルエーテルの固体物10部を、二酸化リモネン40部に対して加えた。この混合物をヘキサフルオロリン酸N-フエナシルビリジニウム1部と混合し、50℃で0.5時間攪拌して各成分についての均質な溶液を生成させた。この混合物を0.5ミルの引張棒を用いてガラス上にコーティングし、3インチの距離のところから、200W/平方インチの強度で動作するGE・H3T7水銀アーク灯で10秒間照射したところ、硬い硬化コ

22

ーティングが生成された。

例 13

エポキシ当量172~178のノボラックエポキシ樹脂67重量%、4-ビニルシクロヘキセンジオキシンド33重量%および界面活性剤0.5重量%からなる混合物に対して、充分な量のヘキサフルオロ砒酸N-フエナシルビリジニウムを加えて、1%濃度のアンモニウム塩を含む硬化性組成物を生成した。3×6インチの鋼板に対して厚さ0.1ミルのフィルムとしてコーティングを施し4インチの距離でGE・H3T7中圧水銀アーク灯によつて20秒硬化させた。次いでパネルを5時間、室温下で塩化メチレン中に漬けた。また別のパネルを4時間アセトン中に浸漬した。全ての場合において、これらの薬品によつてコーティングが侵かされるような外見上の徴候は認められなかつた。パネルを1時間、160℃で焼成し、次いで5%の沸騰KOH溶液中で30分間、および沸騰蒸留水中で4時間別々に試験を行なつた。

これらの試験の完了時にコーティングは完全であつて劣化は認められなかつた。

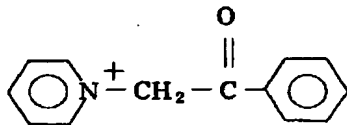
上記の例は本発明の範囲内に含まれる非常に多くの硬化性組成物およびそれらの用途の中の僅か幾つかのものに限られているが、本発明は遙かに広い範囲にわたる種類の硬化性組成物とそれらの用途を包含する。当業者にはこれらの硬化性組成物にポリマー主鎖の一部として又は側鎖位置において第Va族のオニウム官能性を有するオニウムポリマーを用いることも含まれることが理解されよう。さらに、式(I)のオニウム塩は、 $\text{N}^+\equiv\text{N}$ 基を有する化合物は含まない。

以下本発明の好ましい実施態様を記載する。

1. (A)高分子状態に重合可能なエポキシ樹脂と、(B)放射エネルギーの照射によるルイス酸触媒の放出によつて上記成分(a)を硬化させることのできる有効量の第Va族元素の感放射線性芳香族オニウム塩とを含む硬化性組成物。
2. 芳香族オニウム塩がホスフォオニウム塩である第1項記載の硬化性組成物。
3. 芳香族オニウム塩がアンモニウム塩である第1項記載の組成物。
4. 芳香族オニウム塩がアルソニウム塩である第1項記載の組成物。

23

5. ホスフォニウム塩がフェナシルホスフォニウム塩である第2項記載の組成物。
6. アンモニウム塩がフェナシルアンモニウム塩である第3項記載の組成物。
7. 芳香族オニウム塩がテトラフルオロホウ酸塩である第1項の組成物。
8. 芳香族オニウム塩がフルオロホウ酸トリフェナシルホスフォニウムである第1項の組成物。
9. 芳香族オニウム塩の錯陰イオンがヘキサフルオロリン酸塩である第1項の組成物。
10. 芳香族オニウム塩が



- である第7項の組成物。
11. オニウム塩がその場で生成される第1項の組成物。
 12. オニウム塩の混合物をルイス酸の生成源として用いる第1項の組成物。

24

13. 第1項の組成物を含む印刷インク。
14. 室温で流体形状をとる第1項の組成物。
15. 自由流動性粉末の形状をとる第1項の組成物。
16. (1)エポキシ樹脂と、放射エネルギーを受けてルイス酸触媒を放出することにより混合物を硬化させることのできる有効量の第Va族元素の感放射線性芳香族オニウム塩との混合物を形成し、そして(2)上記の混合物に放射エネルギーを照射して有機物質を硬化させることを含むエポキシ樹脂のカチオン重合方法。
17. 紫外線を用いて硬化を行なう16項の方法。
18. 電子ビームを用いて硬化を行なう16項の方法。
19. 硬化前に混合物を基板に施す16項の方法。
20. 硬化されたエポキシ樹脂を次いで熱処理する第16項の方法。
21. 有機溶媒を用いて混合物を基板に施す19項の方法。
22. 写真画像の生成のためマスクを用いる第19項の方法。
23. 第1項の組成物を有する基板からなる製造品。
24. 第23項のガラスせん維複合体。